ZUR KENNTNISS

DER

AMIDOMALEÏNSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWUERDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

RUDOLPH BURGHARD

AUS HAMBURG.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1883.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0196

SEINER MUTTER

UND DEM

ANDENKEN SEINES VATERS

IN LIEBE

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Durch Einführung von Amidgruppen (NH_2) in zweibasische Säuren deriviren je nach den Stellungen, welche diese Amidgruppen einnehmen, vier verschiedene Reihen von Verbindungen. —

Säureamide oder kurzweg Amide nennt man diejenigen dieser Verbindungen, welche sich dadurch ableiten, dass die Hydroxylreste beider Carboxylgruppen durch NH_2 ersetzt sind. Diese Körper werden durch Kalilauge leicht unter Entwicklung von Ammoniak in die Säuren, resp. in die Kalisalze der Säuren, übergeführt: Sie sind also verhältnissmässig wenig beständig.

Sind in zweibasischen Säuren nicht in beide Carboxylgruppen Amidreste an die Stelle von Hydroxyl getreten, sondern nur in eine derselben, so liegen Verbindungen vor, die nur nach einer Seite hin Amide und andererseits (da sie die Carboxylgruppe unverändert enthalten) Säuren sind und die man daher sehr passend Aminsäuren nennt; auch diese Verbindungen, die also

wirkliche einbasische Säuren sind, lassen durch Behandeln mit Kali im Ueberschuss leicht ihre Amidgruppe in Form von Ammoniak eliminiren und gehen, indem an deren Stelle wieder Hydroxyl tritt, in die zweibasischen Säuren über.

Beide genannte Verbindungen, die Säureamide wie die Aminsäuren haben, trotzdem in ihnen ein oder mehrere Male die Amidgruppe vorhanden ist, durchaus keinen basischen Charakter mehr; und es rührt dieses offenbar daher, dass mit jeder Amidgruppe ein doppelgebundenes Carboxylsauerstoffatom an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist, so dass durch diese nächste Beziehung zum Sauerstoff die basischen Eigenschaften der Ammoniakreste ausgelöscht sind.

Eine dritte Reihe von Amidverbindungen zweibasischer Säuren sind die Amidosäuren, bei denen die Einführung der Amidreste nicht in die Carboxylgruppen, sondern in die mit letzteren verbundenen Kohlenwasserstoffreste stattgefunden hat. Trotzdem diese Amidosäuren mehr Sauerstoff als die ihnen entsprechenden Amide und Aminsäuren enthalten, sind in ihnen die

basischen Functionen der Amidreste noch bis zu einem gewissen Grade enthalten, und man wird nicht fehl greifen, wenn man die Erklärung für diese auf den ersten Blick überraschende Erscheinung in dem Umstande sucht, dass in diesen Amidosäuren die allerdings in grösserer Menge vorhandenen Sauerstoffatome in weit entfernterer Beziehung zu den Amidresten stehen und desshalb einen geringeren Einfluss auf die Functionen der letzteren ausüben.

Diese Amidosäuren unterscheiden sich von den beiden vorher genannten Arten von Amidoverbindungen — den Säureamiden und den Aminsäuren — weiter wesentlich dadurch, dass sie ihre Amidgruppen durch Behandeln mit Kalilauge nicht so leicht in Form von Ammoniak eliminiren lassen.

Als eine vierte Gruppe von hierher gehörigen Amidderivaten zweibasischer Säuren endlich kann man diejenigen betrachten, welche zugleich in der Bindungsart der Amidosäuren und in der der Aminsäuren resp. der Säureamide Amidreste enthalten.

Genauer bekannt und untersucht ist von dieser letz-

ten Klasse von gemischten Amidverbindungen eigentlich nur eine uns von der Natur gebotene Verbindung, nämlich das Asparagin, welches schon lange als die Aminsäure der Amidobernsteinsäure definirt worden ist.

Künstlich, auf synthetischem Wege wurde vor einiger Zeit eine dem Asparagin nahestehende, hierher gehörige Verbindung dargestellt von Claus[1]) und Völler: nämlich der Amidomaleaminsäureester, der ebenso wie das Diamid der Amidomaleïnsäure aus Chlormaleïnsäureester durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak erhalten wurde. — Die den beiden Verbindungen (denn das Diamid der Amidomaleïnsäure ist ja auch als das Amid der Amidomaleaminsäure aufzufassen) zu Grunde liegende Amidomaleaminsäure, die dem Asparagin entsprechende Verbindung ist von den genannten Forschern nicht untersucht, ja nicht einmal mit Sicherheit dargestellt worden, und ebenso ist über die der Asparaginsäure analoge Amidomaleïnsäure im Ganzen noch wenig bekannt. —

---

[1]) Berl. Ber. 14, 150.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Claus unternahm ich es mit Vergnügen, die zur Ausfüllung dieser Lücke nöthigen Untersuchungen und Versuche auszuführen, deren Resultate im Folgenden zusammengestellt sind.

Zunächst aber erlaube ich mir über diejenigen Erfahrungen kurz zu referiren, welche ich bei der Darstellung des zum Ausgangspunkt meiner Untersuchungen dienenden Rohmaterials, des Chlormaleïnsäureester's, zu machen Gelegenheit hatte.

Chlormaleïnsäureäthylester.

Der Chlormaleïnsäureäthylester wurde zuerst von Henry[1]) dargestellt, der ihn durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Weinsäureäthylester erhielt; derselbe beschreibt ihn als eine ölige, fast farblose Flüssigkeit von unangenehmen Geruch, welche bei 250—260° C. siedet. Eine weitere Darstellungsmethode wurde später von Claus und Frank[2]) angegeben. Dieselben liessen nämlich nicht auf Weinsäurester Phosphorpentachlorid einwirken, sondern auf Weinsäure selbst und zersetzten das hierbei erhaltene Reactionsprodukt, das Chlormaleïnsäurechlorid, durch Behandeln mit absolutem Alkohol. Nach letzterer, verhältnissmässig vortreffliche Ausbeuten liefernden Methode stellte auch ich mein Ausgangsmaterial dar: und führte die Operation in folgender Weise aus:

In eine sehr geräumige (4—5 Liter fassende) tubulirte Retorte, an deren Hals eine gut anschliessende grosse, geräumige Vorlage angefügt ist, werden 200 Grm. gepulverte und gut getrocknete Weinsäure mit 1 Kilo Phosphorpentachlorid innig gemengt gebracht und sodann

[1]) Compt. rend. 71, pag. 314.

[2]) Berl. Ber. 10, 928.

die Reaction durch langsames Erwärmen im Oelbade eingeleitet. Es ist nothwendig, dass die Gefässe und die Weinsäure vollkommen getrocknet sind, da sonst schon beim Mischen der Weinsäure mit Phosphorpentachlorid eine sehr heftige Reaction erfolgt, und die unter diesen Umständen, ehe die Verbindung und der Schluss des Apparates hergestellt ist, sich entwickelnden Salzsäuredämpfe natürlich den die Operation ausführenden schwer belästigen. — Ist aber Alles gut getrocknet, so erfolgt in der Kälte so gut wie gar keine Einwirkung: diese beginnt vielmehr erst bei einer Temperatur von 80—100° C. (Thermometer im Oelbad) und gibt sich durch ein, von der Salzsäureentwicklung hervorgerufenes, sehr heftiges Aufschäumen zu erkennen: dabei erhöht sich die Temperatur der Reactionsmasse so weit, dass das gebildete Phosphoroxychlorid in's Sieden geräth und überzudestilliren beginnt. Nachdem diese erste stürmische Reaction vorbei ist, verbindet man die Retorte durch den Tubulus mit einer mit Schwefelsäure gefüllten Waschflasche, und setzt an die Vorlage einen Saugapparat an; indem man dann das Oelbad bis auf eine Temperatur von 125° C. erhitzt und gleichzeitig mittelst des Saugapparates einen trocknen Luftstrom durch die Retorte und die flüssig gewordene Reactionsmasse hindurch drückt, wird sämmtliches gebildete Phosphoroxychlorid übergetrieben. Der Rückstand in der Vorlage besteht wesentlich aus Chlormaleylchlorür, dem Dichlorid der Chlormaleïnsäure. Dieses braucht zur Ueberführung in den Chlormaleïnsäureester nur mit Alkohol behandelt zu werden. Zu dem Zweck bringt man die kalt gewordene Retorte in ein gut zu kühlendes

Gefäss mit Wasser, setzt in den Tubulus derselben einen Scheidetrichter ein und lässt aus diesem tropfenweis absoluten Alkohol in die ölartige Masse einfliessen. Es tritt hierbei wieder eine bedeutende Wärmeentwicklung ein, und daher ist es nöthig, stets kaltes Wasser der Kühlvorrichtung zufliessen zu lassen.

Auf eins glaube ich hierbei ganz besonders aufmerksam machen zu müssen, dass man nämlich die Retorte beim Zutröpfeln des Alkohols stets in schüttelnder Bewegung erhält. Unterlässt man dieses, so sammelt sich der Alkohol als leichtere Flüssigkeit, eine obere Schicht bildend, an, und bei der geringsten Bewegung tritt dann plötzlich eine so heftige Reaction ein, dass unter Entbindung von grossen Mengen salzsaurem Gas und unter enormer Wärmeentwicklung die Flüssigkeit durch den Retortenhals hinausgeschleudert, ja unter Umständen sogar die Retorte zersprengt wird. — Wenn keine Salzsäureentwicklung mehr wahrzunehmen ist, giesst man die ganze in der Retorte befindliche Flüssigkeit in grosse Mengen Wasser, um den überschüssigen Alkohol und die Salzsäure zu entfernen. Der Chlormaleïnsäureäthylester scheidet sich dabei ab und sinkt als schweres Oel zu Boden; dasselbe wird durch Ausschütteln mit Aether aufgenommen, der ätherische Auszug zuerst mehrmals mit verdünnten Lösungen von kohlensaurem Kali, um jede Spur von Salzsäure zu entfernen, und nachher mit Wasser durchgeschüttelt; darauf wird die getrennte ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, und der nach dem Abziehen des Aether's hinterbliebene Rückstand über freiem Feuer der fractionirten Destillation unterworfen. In der bei 243—245° C.

(uncorr.) übergehenden Fraction erhält man den Chlormaleïnsäureäthylester als eine schwach gelb gefärbte, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche sehr unangenehm riecht, die Augen sehr stark angreift und auf der Haut, besonders zwischen den Fingern Blasen erzeugt. Das spec. Gewicht beträgt, wie schon von Frank mit dem Pyknometer bestimmt ist, 1,178 bei 20° C.

Bei genauer Einhaltung der gegebenen Vorschrift sind die Ausbeuten an Chlormaleïnsäureester reichlich, so dass man nach mehrmaliger Rectification von dem reinen Ester bis zu 50 p. C. der angewandten Menge Weinsäure erhält.

Vor Allem ist es zur Erzielung einer günstigen Ausbeute nöthig, dass für die Umsetzung des Chlorid's ein absoluter Alkohol zur Anwendung kommt; denn je wasserhaltiger derselbe ist, um so mehr bildet sich freie Chlormaleïnsäure, welche beim Arbeiten nach der oben gegebenen Vorschrift verloren geht, da sie beim Schütteln mit kohlensaurer Kalilösung von dieser aufgenommen wird, und nicht leicht wieder gewonnen werden kann.

Um dem unangenehmen Arbeiten mit Phosphorpentachlorid zu entgehen, hatte ich mir rohen Chlormaleïnsäureäthylester in der chemischen Fabrik von Dr. Marquart in Bonn nach der oben beschriebenen Vorschrift anfertigen lassen. Ich erhielt denselben so, wie er aus dem Chlorid durch Zersetzen mit Alkohol dargestellt war, als eine saure, rothbraune stark fluorescirende Flüssigkeit.

Dieselbe wurde nicht der Reinigung durch Ausschütteln mit Wasser, Aufnehmen in Aether und Entsäuern mit Pottaschelösung unterworfen, sondern direct zur Destillation gebracht. Dabei ging der grösste Theil zwischen 180—210° C. über und an Chlormaleïnsäureester wurden nur verhältnissmässig sehr geringe Mengen — aus 500 Grm. des rohen Ester's kaum 80 Grm. — gewonnen.

Aus den niedriger siedenden Destillaten schied sich beim Stehen allmälig ein weisser krystallinischer Körper aus, dessen Menge sich vermehrte, als die Flüssigkeiten in Kältemischungen gestellt wurden. Wie die Untersuchung ergeben hat, sind diese Krystalle Chlormaleïnsäure, welche in reichlicherer Menge, offenbar in Folge der Anwendung eines wasserhaltigen Alkohol's zur Zersetzung des Chlormaleïnchlorür's, entstanden war. Die niedriger siedenden Fraktionen repräsentiren daher ein Gemisch von Chlormaleïnsäure und Chlormaleïnsäureester, aus welchem die Trennung durch fraktionirte Destillation schlecht gelingt, insofern als bei jeder neuen Destillation Zersetzung eintritt. Den Ester kann man leicht rein erhalten, wenn man ihn mit verdünnter Lösung eines kohlensauren Alkali's ausschüttelt, jedoch die Säure konnte ich aus dieser Lösung nicht wiedergewinnen: Beim Eindampfen der Lösung wird sie unter Bildung von Chlorkalium zersetzt.

Die Chlormaleïnsäure, wie ich sie auf diese Weise erhalten habe, bildet farblose Krystallmassen, die unter dem Mikroskop als aus durchsichtigen, prismatischen Säulen bestehend erscheinen; sie sind in Alkohol und Aether leicht löslich und ebenso in Wasser; aus letzterer

Lösung hinterbleibt nach dem Eindunsten die Säure in undeutlichen krystallinischen Formen: Sie schmilzt bei 193° C. (uncor.) und sublimirt zu schönen durchsichtigen Krystallsäulchen, welche wieder bei 193° C. unverändert schmelzen, so dass die Chlormaleïnsäure also als solche, ohne in's Anhydrit überzugehen, sublimirt.

Die Analysen der farblosen Krystalle ergaben folgende Resultate:

Verbrennungen:

I.

0,3217 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten:

0,3828 Grm. CO_2 = 32,45% C.
0,080 Grm. H_2O = 2,73% H.

II.

0,3518 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten:

0,4228 Grm. CO_2 = 32,78% C.
0,0986 Grm. H_2O = 3,09% H.

Eine Chlorbestimmung führte zu folgenden Zahlen:
0,3548 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten 0,3362 Grm. AgCl entsprechend 23,45% Cl.

	Gefunden:		Berechnet für:
	I.	II.	$C_4H_3ClO_4$:
C	32,4	32,7%	32,0%
H	2,7	3,0%	2,0%
Cl	23,4%	—	23,6%

Amidomaleaminsäureäthylester.

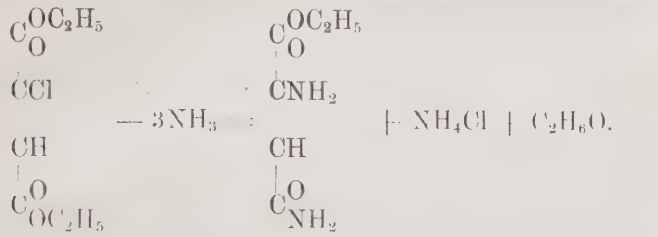
Die Einwirkung von Ammoniak auf Amidomaleaminsäureäthylester wurde von Claus und Völler[1]) genauer studirt. Diese erhielten bei Einwirkung von einem Molekül Ammoniak auf ein Molekül Chlormaleïnsäureäthylester den Chlormaleaminsäureäthylester und konnten also damit constatiren, dass unter diesen Umständen die erste Einwirkung des Ammoniak's nicht auf das Chloratom, sondern auf die eine Oxäthylgruppe stattfindet.

Man sollte nun dem entsprechend erwarten, dass bei der Einwirkung von zwei Molekülen Ammoniak auf ein Molekül Chlormaleïnsäureäthylester sich beide Moleküle NH_3 auf die beiden $COOC_2H_5$ Gruppen werfen und das Diamid der Chlormaleïnsäure bilden würden: Es geschieht dieses jedoch ebenso auffallender wie interessanter Weise nicht. Vielmehr wird, wie von Claus und Völler nachgewiesen ist, bei diesen Mengenverhältnissen das Chloratom zunächst angegriffen und unter reichlicher Ausscheidung von Chlorammonium der Amidomaleïnsäureäthylester nach folgender Gleichung gebildet:

$$\begin{array}{l} C^{O}_{OC_2H_5} \\ CCl \\ \\ CH \\ C^{O}_{OC_2H_5} \end{array} + 2NH_3 = \begin{array}{l} C^{O}_{OC_2H_5} \\ CNH_2 \\ \\ CH \\ C^{O}_{OC_2H_5} \end{array} + NH_4Cl.$$

[1]) Beri. Ber. 14, 150.

Bei der Einwirkung von drei Molekülen Ammoniak auf ein Molekül Chlormaleïnsäureäthylester entsteht nun, natürlich ebenfalls unter Ausscheidung des ganzen Chlorgehalts in Form von Chlorammonium, der Amidomaleaminsäureäthylester, indem das dritte Molekül Ammoniak sich mit einer Oxäthylgruppe umsetzt, gemäss der Gleichung:



Da ich gerade diese Verbindung wesentlich als Ausgangsmaterial zur Darstellung der von mir zu untersuchenden Säuren benützte, sie also in grössern Mengen und wiederholt dargestellt habe, so möge es mir gestattet sein, mit einigen Worten auf die Darstellungsweise derselben hier einzugehen.

In starkwandigen Flaschen brachte ich für jeden einzelnen Versuch 300 Cubikcentimeter einer titrirten fünfprocentigen alkoholischen Ammoniaklösung mit 60 Grm. reinen Ester zusammen; — nach der Theorie würden auf 60 Grm. Ester nur 290 Ccm. fünf-procentige Ammoniaklösung nothwendig sein, da jedoch der Chlormaleïnsäureäthylester in Folge einer theilweisen Zersetzung, welche beim Fraktioniren, wenn die Verbindung vorher nicht schon dutzendmale destillirt ist, nicht zu vermeiden ist, so gut wie stets salzsäurehaltig ist, so wurden zur Sättigung derselben wenige Ccm. der Ammoniaklösung im Ueberschuss genommen. — Die Flasche mit dem Gemisch wird darauf fest verkorkt bei gewöhnlicher Temperatur sich

selbst überlassen; schon nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des Chlorammonium's und nach und nach überziehen sich die Wände des Gefässes mit einer dicken Kruste dieses Salzes, so dass bei mittlerer Temperatur nach etwa 24 stündigem Stehen der Geruch nach Ammoniak vollständig verschwunden ist. Die vom Salmiak abfiltrirte stets braunroth gefärbte Flüssigkeit wird nun zur Syrupconsistenz eingedampft und darauf der Rückstand mit absolutem Aether zur vollständigen Entfernung der letzten Spuren Chlorammonium aufgenommen. Aus der gelb bis roth gefärbten ätherischen Lösung krystallisirt beim langsamen Eindunsten der Amidomaleaminsäureester in schönen Krystallgruppen heraus, allein es gelang mir nicht, die roth gefärbten concentrisch gruppierten Nadeln durch blosses Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether zu reinigen; erst nach langem Kochen der alkoholischen Lösung mit Thierkohle erhielt ich denselben in Form von nur noch schwach gelb gefärbten Nadeln, welche bei 62° C. (ganz conform mit den frühern Angaben von Claus und Völler, l. c. pag. 152) schmelzen, sich leicht in Alkohol und Aether, jedoch schwer in Wasser lösen und den charakteristischen Geruch nach radix altheae besitzen. — Bei einigen Versuchen, in welchen ein grösserer Ueberschuss Ammoniak, bis zu 4 Molekülen Ammoniak auf 1 Molekül des Chlormaleïnsäureester's, zur Anwendung gebracht war, wurde während der heisseren Sommertage beobachtet, dass beträchtliche Mengen von Amidomaleïndiamid sich gebildet hatten, so dass danach die früheren Angaben von Claus und Völler über die Bildung dieser letzteren Verbindung dahin zu vervollständigen

sind, dass auch ohne Druck oder höhere Temperatur, auch mit nur fünf procentiger Ammoniaklösung, die vollständige Amidirung des Chlormaleïnsäureester's erreicht werden kann.

Amidomaleïnsäure.

Das Natronsalz dieser Säure haben schon Claus und Völler durch Verseifen des Amidomaleïnsäureester's, des Amidomaleaminsäureester's und des Amidomaleïnsäurediamid's dargestellt: Sie geben auch schon an, dass man für diese Verseifung mit Alkalien vorsichtig verfahren muss. — Ich habe bei meinen Untersuchungen das Natronsalz aus dem Aminsäureester immer so dargestellt, dass ich genau auf 1 Molekül Ester die aus 2 Atomen Natrium durch Eintragen in 95%igen Alkohol hergestellte Natronlauge in der Kälte zur Einwirkung brachte; dabei war auch der Ester in seinem mehrfachen Volum absoluten Alkohol's aufgelöst, und unter diesen Umständen tritt beim Zugiessen der Natronlauge wohl sofort eine schwache Trübung ein, allein erst nach 24 stündigem Stehen ist eine reichlichere Menge des Natronsalzes als gelbe, amorphe Masse ausgeschieden, die auch unter dem Mikroskop keine Krystallform erkennen lässt. Ein nicht unbeträchtlicher Theil des Natronsalzes, das in Alkohol, auch in absolutem, durchaus nicht ganz unlöslich ist, ist immer noch in der alkoholischen Flüssigkeit gelöst enthalten und wird

am besten durch Zusatz von Aether ausgeschieden. Im Anfang hatte ich diesen Umstand übersehen und in Folge dessen bedeutende Mengen meines Materiales verloren, da ich aus der von dem direkt entstandenen Niederschlag abfiltrirten Lösung den Alkohol abzog und den dabei bleibenden, stark braun gefärbten Rückstand nicht weiter berücksichtigte. Ist es hiernach, um auch in der Aetherfällung nur das gewünschte Natronsalz der Amidomaleïnsäure zu erhalten, geboten, genau 2 Moleküle Natron auf 1 Molekül Ester — und nicht mehr — anzuwenden, so ist das exacte Einhalten dieses Verhältnisses andererseits auch desshalb von Wichtigkeit, weil freies Natron unter Umständen — besonders beim Erwärmen — die Amidomaleïnsäure unter Entwicklung von Ammoniak zerlegt. Auch wenn man einen schwach gelb gefärbten nahezu farblosen Amidomaleaminsäureester zur Verseifung verwendet, so tritt doch, sobald die Natronlösung zugegossen wird, eine dunklere Roth-Färbung ein, die sich bei Umsetzung von unreinerem Ester bis zu tiefdunkelbraun steigern kann; Und ebenso, wie die direkt aus der alkoholischen Lösung ausgefallenen Mengen des Salzes, sind auch die aus den Mutterlaugen durch Aether ausgefällten Präparate stets mindestens orangeroth gefärbt: Durch Entfärben der Lösungen mit Thierkohle ist natürlich auch Nichts zu erreichen, da beim Eindunsten der Lösungen auch bei niederer Temperatur immer wieder Braunfärbung eintritt.

Da sich, wie hieraus hervorgeht, das Natronsalz nicht leicht ganz rein erhalten lässt, und auch überhaupt seinen Eigenschaften nach zur quantitativen Bestimmung nicht

besonders geeignet erscheinen dürfte, so habe ich aus demselben die Bleiverbindung dargestellt und diese zur Analyse benützt. Man erhält das Bleisalz mittelst fraktionirter Fällung des Natronsalzes mit essigsaurem Blei in den späteren Fraktionen als schön hellgelb gefärbten Niederschlag, während die ersten Fällungen je nach der Reinheit des angewandten Natronsalzes dunkler bis braunschwarz sind; das Bleisalz ist sowohl in Wasser wie in Alkohol unlöslich.

Die Bleibestimmung wurde durch Erhitzen des trocknen Salzes mit concentrirter Schwefelsäure ausgeführt und das Blei als schwefelsaures Blei bestimmt.

0,2414 Grm. auf 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknetes amidomaleïnsaures Blei hinterliess nach dem Glühen mit concentrirter Schwefelsäure 0,2166 Grm. schwefelsaures Blei = 0,1479 Grm. Blei = **61,27**% Pb.

Es verlangt die Formel:

$$C_2HNH_2 \cdot \left.\begin{matrix} CO_2 \\ CO_2 \end{matrix}\right\} Pb = 61{,}6\%\ Pb.$$

Bei den Verbrennungen ergaben sich folgende Resultate:

I.

0,2594 Grm. bei 110° C. bis zum constanten Gewicht getrocknete Substanz lieferten 0,141 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,0385 Grm. Kohlenstoff = 14,8% C.; dieselbe Menge lieferte 0,038 Grm. Wasser = 0,0042 Grm. Wasserstoff, entsprechend 1,6% H.

II.

0,1545 Grm. Substanz ergaben 0,0847 Grm. Kohlensäure = 0,0231 Grm. Kohlenstoff, entsprechend 14,8% C.

Aus derselben Menge Substanz erhielt ich 0,0216 Grm. Wasser, entsprechend 0,0024 Grm. Wasserstoff = 1,5% H.

Diese Zahlen stellen sich gegenüber der Berechnung für die Formel:

$$C_2HNH_2 \cdot \begin{matrix} CO_2 \\ CO_2 \end{matrix} \Big\} Pb$$

folgendermassen:

	Gefunden	
Berechnet	I.	II.
C = 14,3%	14,8 %	14,8%
H 0,9 „	1,6 „	1,5 „
Pb = 61,6 „	61,27 „	- „

Das geringe Plus an Kohlenstoff, welches beide Analysen ergeben haben, ebenso wie das Minus im Bleigehalt finden ihre Erklärung wohl in dem Umstand, dass dem analysirten Salz eine geringe Menge des gelbrothen Farbstoffes immer noch anhaftete.

Zur Darstellung der freien Säure wurde das in ziemlich viel Wasser suspendierte Bleisalz mit Schwefelwasserstoff behandelt; die Umsetzung geht leicht und vollständig vor sich, wenn man in einer Reibschaale operirt und den Niederschlag mit einem Pistill während des Einleitens des Schwefelwasserstoff's fortwährend zerreibt, so dass sich keine Haut von Schwefelblei um das noch unzersetzte

Salz bilden kann, und dieses dem Gas immer neue Oberfläche bietet — das sich ausscheidende Schwefelblei nimmt alle färbenden Verunreinigungen auf, so dass man auch bei Anwendung von ziemlich dunkel gefärbtem Bleisalz eine ganz wasserhelle Lösung der Säure erhält. Allein beim Abdunsten dieser wässrigen Lösungen tritt immer wieder Färbung ein, so dass eine braune, schmierige, undeutlich krystallinische Masse zurückbleibt. Zur Reinigung wird diese mit kochendem Alkohol aufgenommen, und diese von dem ungelöst bleibenden (etwas Schwefel etc.) getrennt, liefert beim Eindampfen zur Trockne eine gelblich weisse Krystallmasse, die ganz ungemein hygroskopisch ist und schnell an der Luft zerfliesst.

Nur bei Verarbeitung grösserer Quantitäten des Bleisalzes gelang es mir, aus den braunen schmierigen Massen durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und auch in Aether und durch langsames Eindunsten lassen dieser Lösungen bei niedriger Temperatur ein schön reines Präparat zu erhalten, dessen Schmelzpunkt ich bei 178° C. (uncorr.[1]) liegend fand; die Krystalle zerfliessen jedoch an der Luft wieder und nehmen dann sehr bald eine braune Färbung an.

Was die Derivate der Amidomaleïnsäure anbetrifft, so sind die neutralen Salze der Alkalimetalle in Wasser sehr leicht löslich, zerfliesslich, lösen sich auch in Alkohol, selbst in absolutem, wenn auch in geringerer

[1]) Von Claus und Völler ist der Schmelzpunkt zu 180—182° C. angegeben: die Differenz dürfte auf eine kleine Verschiedenheit der Thermometer zurückzuführen sein.

Menge auf und konnten bis jetzt nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden.

Die übrigen neutralen Metallsalze sind in Wasser und Alkohol unlöslich:

Baryt- und Kalksalz fallen aus der Lösung des Natronsalzes auf Zusatz von Chlorbarium resp. Chlorcalcium als dicke gelbliche Niederschläge, die beim anhaltenden Kochen mit Wasser, in dem sie ebenso wie in Alkohol ganz unlöslich sind, sich in fast farblose Pulver verwandeln.

Bleisalz und Silbersalz erhält man gleichfalls durch doppelte Umsetzung als gelbliche Niederschläge, die in Alkohol und Wasser unlöslich sind: das Silbersalz zersetzt sich beim Erhitzen unter Verpuffung.

Der Diäthyläther krystallisirt in farblosen, kurzen Prismen, welche bei 100° C. (uncorr.) schmelzen.

Das Diamid der Amidomaleïnsäure bildet ebenfalls farblose Krystalle, meist rosettenförmig gruppirte Blättchen, die bei 122° C. (uncorr.) schmelzen, und in Alkohol, Aether und Wasser löslich sind.

Umsetzung des Amidomaleaminsäureester's bei Einwirkung von nur **einem** Molekül Aetznatron.

Wenn es, wie man wohl a priori erwarten dürfte, gelingen sollte, in dem Amidomaleaminsäureester durch Einwirkung von Natron in dem in der Ueberschrift angegebenen Mengenverhältnisse nur die Oxäthylgruppe zur Umsetzung zu bringen, so würde man direkt zu der Amidomaleaminsäure selbst, dem Analogen des Asparagin's, gelangen; und wie schon in der Einleitung hervorgehoben, war es gerade eins der wesentlichen Ziele meiner Arbeit, diese interessante Verbindung darzustellen und womöglich näher zu untersuchen. Leider aber haben sich diese Erwartungen nicht realisiren lassen: Es ist nicht möglich, auf diesem einfachen Wege von dem Amidomaleaminsäureester zu einem Salz der Amidomaleaminsäure zu gelangen.

Die bezüglichen Versuche habe ich genau so ausgeführt, wie es im vorigen Capitel für die Darstellung des amidomaleïnsauren Natrons beschrieben ist, nur mit dem Unterschiede, dass ich der Lösung von 10 Grm. Ester in absolutem Alkohol eine alkoholische Natronlösung hinzufügte, welche durch Auflösen der, auf ein Atom

Natrium für ein Molekül des Ester's berechneten, Gewichtsmenge Natrium in Alkohol dargestellt war. Auch hier entsteht sogleich beim Zugiessen der Natronlösung eine Trübung, aber auch erst nach 12stündigem Stehen hat sich ein Niederschlag von Natronsalz zusammengesetzt, der, genau wie oben für die Versuche mit 2 Molekülen Natron auf 1 Molekül des Ester's beschrieben, je nach der Reinheit des angewendeten Präparates eine rothgelbe bis braune Farbe besitzt. Nach schnellem Abfiltriren und Trocknen des Salzes erhält man dasselbe als ein roth bis braun, unter Umständen fast schwarz, gefärbtes Pulver, das sich äusserst leicht in Wasser, aber nicht in Aether und kaum in kaltem absoluten Alkohol löst. In dieser Form konnte die Verbindung, die in allen Eigenschaften dem amidomaleïnsauren Natron gleicht, nicht zur Analyse geeignet erscheinen; sie wurde desshalb ebenso, wie bei der mit zwei Molekülen Natrium enthaltenen Verbindung ausgeführt, mit essigsaurem Blei umgesetzt. Durch fraktionirtes Fällen gelingt es so, in den spätern Fraktionen, da die dunkle Färbung von den zuerst ausgeschiedenen Niederschlägen ziemlich vollständig aufgenommen ist, ein hellgelb gefärbtes Bleisalz zu erhalten. Dasselbe ist in Alkohol, Aether und Wasser vollkommen unlöslich und wird durch wiederholtes Auskochen mit Wasser fast farblos.

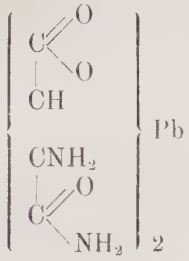
Die Analyse des so gereinigten Bleisalzes ergab folgende auffallende Zahlen:

0,149 Grm. der bei 110° C. zu constantem Gewicht getrockneten Substanz lieferten nach dem Verbrennen

0,076 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,0208 Grm. Kohlenstoff = 14,0% C.

An Wasser wurden gefunden aus derselben Menge Substanz 0,0132 Grm., entsprechend 0,0014 Grm. Wasserstoff = 0,9% H.

Demgegenüber verlangt aber die Formel des amidomaleaminsauren Blei's:



C = 20,6% und
H = 2,1%,

während die gefundenen Zahlen sehr gut auf die Formel des amidomaleïnsauren Blei's:

$$C_2HNH_2 \cdot \begin{matrix} CO_2 \\ CO_2 \end{matrix} \Big\} Pb,$$

welche 14,3% Kohlenstoff und 0,9% Wasserstoff verlangt, stimmten. Um diese Formel zu bestätigen, wurde nun mit demselben Präparat noch eine Bleibestimmung ausgeführt und diese ergab folgendes Resultat:

0,3628 Grm. der bei 110° C. getrockneten Substanz lieferten durch Abglühen mit Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht 0,3258 Grm. schwefelsaures Blei = 0,2224 Grm. Blei, entsprechend 61,3% Pb.

Nach obiger Formel würde für amidomaleaminsaures Blei verlangt werden ein Procentgehalt von 44,5 Blei, für

das amidomaleïnsaure Blei jedoch 61,6% Pb. Stelle ich also die Resultate dieser Analysen zusammen:

Theorie:		Erhalten:
Amidomaleïnsaures Pb.	Amidomaleaminsaures Pb.	
C = 14,3%	C = 20,6%	C = 14,0%
H = 0,9 „	H = 2,1 „	H = 0,9 „
Pb = 61,6 „	Pb = 44,5 „	Pb = 61,3 „

so erhellt daraus, dass man auch bei Anwendung von nur einem Molekül Alkali auf ein Molekül Ester, nicht, wie zu erwarten stand, amidomaleaminsaures Alkalisalz, sondern gerade wie bei Einwirkung von 2 Molekülen Alkali auf den Ester, die amidomaleïnsaure Verbindung erhält, indem offenbar das Alkali gleichzeitig die Oxäthylgruppe und die Aminsäuregruppe desselben Molekül's verseift, in Folge dessen natürlich die Hälfte des, den oben gegebenen Verhältnissen entsprechend in Reaktion gebrachten, Amidomaleaminsäureester's unverändert bleiben muss.

Damit stimmt nun zunächst auch die geringe Menge des aus der Reaktion hervorgehenden Natronsalzes überein; gleich bei meinen ersten Versuchen war es mir aufgefallen, dass die ausgeschiedenen Salzmengen so gar nicht entfernt den erwarteten und zu erwartenden Quantitäten entsprachen, führt sich das nun auch zunächst zum Theil auf die schon oben mitgetheilte Beobachtung zurück, dass von dem amidomaleïnsauren Natron (das, wenn es einmal ausgeschieden und getrocknet ist, auch von kochendem Alkohol kaum aufgenommen wird) immer

nicht unbeträchtliche Mengen in der alkoholischen Flüssigkeit gelöst bleiben, so habe ich doch auch in allen späteren Versuchen, in denen ich, eben in Folge dieser Erfahrung, die vollständigere Ausscheidung des Natronsalzes durch einen entsprechenden Aetherzusatz bewirkte, doch immer nur weniger als die Hälfte derjenigen Menge Natronsalz erhalten, welche aus der in Reaktion gebrachten Quantität Ester erhalten werden müsste, wenn die Verseifung derselben zu amidomaleaminsauren Natron stattfände.

Allein auch direkt habe ich in mehreren Versuchen nachgewiesen, dass bei Einwirkung von nur einem Molekül Natron auf ein Molekül Amidomaleaminsäureester die Hälfte des letzteren unangegriffen bleibt; denn durch einfaches Eindunsten der vom ausgeschiedenen Natronsalz abfiltrirten ätherisch-alkoholischen Lösungen erhielt ich in allen Fällen, in denen ich dieses ausführte, beträchtliche Mengen des unveränderten Ester's, die nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 62° C. zeigten, wieder: Und wenn ich auch nicht quantitativ durch Zahlen belegen kann, dass gerade die Hälfte des Ester's unverändert erhalten bleibt, so dürfte nach dem Gesagten doch wohl kein Zweifel an dem Verlauf der Reaktion mehr gehegt werden.

Wenn nun freilich auch mit diesem Ergebniss meine Absicht, die Amidomaleaminsäure näher kennen zu lernen, leider vereitelt ist, so ist dasselbe andererseits doch immerhin als interessant zu bezeichnen, insofern es uns lehrt, dass in dem Amidomaleaminsäureester die Verseifung der Ester- wie der Aminsäure-Gruppe durch Alkalien

etwa gleich leicht erfolgt, so dass man nicht die Umsetzung der erstern veranlassen kann, ohne gleichzeitig auch die Umsetzung der letztern zu bewirken.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. Willgerodt, an dieser Stelle meinen Dank für die mir stets gewährte Unterstützung bei meinen Arbeiten auszusprechen.